

# SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

**Publication number:** JP6325747  
**Publication date:** 1994-11-25  
**Inventor:** YAGI KAZUO; AKANA YOSHIOHARU  
**Applicant:** MITSUBISHI PETROCHEMICAL IND.  
**Classification:**  
- **International:** B28D7/00; H01M2/16; B28D7/06; H01M2/18; (IPC-7) H01M2/16; B28D7/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19930114451 19930517  
**Priority number(s):** JP19930114451 19930517

Report a data error here

## Abstract of JP6325747

**PURPOSE:** To obtain a separator for nonaqueous electrolytic battery which secures the electric ion conductivity as well as improves the mechanical strength of a film and prevents a breaking accident of the film, by using a minute porous film which consists of a high polymer polyethylene. **CONSTITUTION** This separator for nonaqueous electrolyte battery is a layer form structure film of a minute porous film which consists of a high polymer polyethylene with the limit viscosity 5dl/g or higher, whose porous rate is 30 to 70%, and has a nerve form porous structure composed of a microfibril. And in the above film, the piercing strength of the film is more than 30g. Consequently, this separator for nonaqueous electrolyte battery can secure the safety as well as can prevent a separator breaking accident by a dendrite or a dropped active material, and the electric ion conductivity can be improved.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

1. JP.06-325747.A(1994)

JAPANESE [JP,06-325747,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION  
TECHNICAL FIELD PRIOR ART  
EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS  
EXAMPLE

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for  
any  
damages caused by the use of this  
translation.

- 1.This document has been translated by  
computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be  
translated.
- 3.In the drawings, any words are not  
translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A separator for nonaqueous  
electrolyte batteries which limiting  
viscosity [ $\eta$ ] consists of amount  
polyethylene of polymers of 5 or more  
dl/g, and consists of a layer structure  
film of fine porous membrane which has  
the vein-like puncturing structure where  
a void content comprises micro fibril 30  
thru/or 70% [Claim 2]The separator for  
nonaqueous electrolyte batteries of said  
film according to claim 1 whose intensity  
it thrusts and is not less than 30g

[Translation done.]

BACK NEXT

MENU SEARCH  
NUMBER LIST

特開平6-325747

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
B 2 9 D 7/00		2126-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-114451

(22) 出願日 平成5年(1993)5月17日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 八木 和雄

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 赤名 義徳

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池用セパレーター

(57) 【要約】

【目的】 高分子量ポリエチレンからなる微孔性フィルムをもちいることによりフィルムの機械的強度を向上させ、フィルムの破損事故を防ぐとともに、電気イオン伝導性を確保した非水電解液電池用セパレーターを提供する。

【構成】 極限粘度が5 dl/g以上の高分子量ポリエチレンからなり、空孔率が30ないし70%であって、マイクロフィブリルより構成される葉脈状の開孔構造を有する微多孔膜の層状構造フィルムであることを特徴とする非水電解液電池用セパレーター。また更に上記のフィルムであって、フィルムの突き刺し強度が30g以上あることを特徴とする非水電解液電池用セパレーター。

【効果】 この非水電解液電池用セパレーターは、デンドライトや脱落汚物質によるセパレーター破損事故を防ぐと共に、安全性を確保して、電気イオン伝導性を改良することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 極限粘度 $[\eta]$ が $5\text{ dl/g}$ 以上の高分子量ポリエチレンからなり、空孔率が30ないし70%、マイクログリブリンより構成される葉脈状の開孔構造を有する微多孔性膜の層状構造フィルムからなる非水電解液電池用セパレーター

【請求項2】 前記フィルムの突き刺し強度が30g以上である請求項1記載の非水電解液電池用セパレーター

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上利用分野】本発明は、非水電解液電池用のセパレーターに関するものであり、より詳しくは、とくに、高分子量ポリエチレンシートを二軸延伸することによって、透気性を付与させた機械的強度の改良されたフィルムからなる、正確とリチウムを活性物質とする負極とセパレーターと電解液を備えたりチウム電池用のセパレーターに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器、家電製品の小型化、ポータブル化にともない、電池の高エネルギー密度化が要求されており、かかる要求に応えるべく、いわゆるリチウム電池の如き種々の非水電解液電池が提案されている。そのひとつにリチウム系材料を負極電極材料として用いた非水電解液電池があり、特に繰り返し充放電可能な非水電解液二次電池に関して実用化に向けて、各方面で研究が活発に行われており、一部では実用化されている。

【0003】非水電解液電池は、小型、軽量でしかも高エネルギー密度を有し、すでに一次電池として実用化されている。この電池は、従来のNi-Cd電池等比べて2倍以上の大容量を有するものであり、非水電解液電池が二次電池としても広く使用可能となれば、ポータブル電子機器に与える影響は大きいものと予想される。

【0004】高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池の汎用化を阻む問題点として考えられるものの第一は、充放電のサイクルを繰り返すことによりリチウム系負極が劣化してしまい、サイクル寿命が短くなることが挙げられる。これは充電時のリチウムの析出形態がデンドライト（針状晶）となりこれが破損脱落して負極活性物質が消費されることにより充放電効率が劣化すること、リチウム負極が電解液と反応しその表面に不活性膜が形成されること、析出したデンドライトがセパレーターを貫通して内部ショートを起こすことによるものと考えられている。しかも、このリチウム系負極の劣化は、急速充電、すなわち高電流密度で充電する場合に著しいという傾向がある。

【0005】第二の問題点は、非水電解液電池の場合、電解液は、サイクル寿命、温度特性、反応効率を左右する。この要件を満足するために、電解液は、低粘度、低抵抗、電極に対して反応しにくいなどの条件が必要となる。例えば、電解液は、 $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

の電解質をジメトキシエタンとプロピレンカーボネートの溶媒で溶かすのが一般的であるが、この電解液は、Ni-Cd電池で用いられているKOH水溶液に比較して、電解液の内部抵抗が高く、したがって、最大放電電流が小さいことが欠点となる。

## 【0006】

【発明が解決すべき課題】したがって、前記第一の問題点を解決するために、まず、デンドライトの発生を防ぐことが挙げられ、これについては、例えば、特開平3-156863号公報に開示されたように、電極材料を改良する試みがなされている。すなわち、リチウム系負極の表面に所定のリン顔料となるようにリンをふくむ吸着種を吸着させることにより、非水電解液とリチウム間の反応およびリチウムのデンドライトの生成を抑制し、充放電効率の向上ならびにサイクル寿命の延長を図るものである。

【0007】さらに、第一の問題点の解決には、セパレーター材料の機械強度の強化が挙げられる。例えば、機械強度に優れたセパレーターを提供する従来技術としては、特開平3-105851号公報には、リチウム電池用セパレーターとして、超高分子量ポリエチレンと、分子量分布が10ないし30のポリエチレンとの組成物からなる、厚さ、空孔率、平均貫通孔径ならびに破断強度を規定した微多孔膜が開示されており、また、特開平3-219552号公報には、やはり、リチウム電池用のセパレーターとして、超高分子量ポリオレフィンと二軸延伸した微孔性フィルムを使用することが開示されている。また、リチウム電池のセパレーターとしては微孔性ポリプロピレンフィルム（商品名：ジュラガード）も知られている。このフィルムが多分に好ましくない欠点を有することは上記の2公報に従来技術として詳しく述べられている通りであるが、これら公報の提案は機械的強度、特に引張特性を改善する点で一応の効果を挙げていると考えられる。

【0008】ところが、上記提案のフィルムは、特開平3-105851号公報記載のものは、平均貫通孔径 $0.028\mu\text{m}$ の微孔を有するものであり、また、特開平3-219552号公報記載のものは、孔径が $0.04\mu\text{m}$ の微孔が開示されているように、いずれも貫通孔径タイプの微孔性構造を持つものであることは明白である。

【0009】さて、リチウム電池の汎用化を阻害する第二の問題点を解決するためにセパレーターに講ずることのできる方策は、まず第一にフィルムの厚みをできるだけ薄くすること、第二として空孔率を大きくし、イオン又は電気伝導度の向上を計ることが考えられる。第二の方策を貫通孔径タイプの微孔を有するフィルムで行うことは、孔径を大きくすると、孔数を増やすこと（空孔率を大きくすること）であり、これはビンホールのような欠点の発生を防ぐ処置を講じたところで、引張強度で代表

3

される機械特性が低下することは避けられず、結局、貫通孔タイプの微孔性フィルムでは基本的には第一の問題点と第二の問題点の解決にあたってはバランスを取るしかないものである。

【0010】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、基本的には上記2公報と目的を同じくするものであるが、機械的強度、特に耐突き刺し強度に優れ、電気抵抗が少なく、かつ、これらのバランスに優れた非水電解液電池用セパレーターを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために提案されたものであって、高分子量ポリエチレンからなるシートを特定の方法で処理し、更に二軸延伸・熱処理することにより、機械的強度、特に耐突き刺し性に優れ、また電気抵抗の少ない、信頼性と安全性に優れた、セパレーターが得られるという本発明者らによって見出された知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明によれば、極限粘度が $5\text{ dl/g}$ 以上の高分子量ポリエチレンからなり、空隙率が30ないし70%であって、マイクロフィブリルより構成される葉脈状の開孔構造を有する微多孔膜の膜状構造フィルムからなる非水電解液電池用セパレーターが提供される。また、本発明によれば、上記のフィルムであって、フィルムの突き刺し強度が30以上である、上記特性が著しく優れた非水電解液電池用セパレーターが提供される。

【0012】

【発明の具体的説明】本発明のセパレーターに用いるフィルムは、高分子量ポリエチレンと流動性改良剤の混合物を溶融混練し、押出シートとし、次いで、流動性改良剤を該シートより、実質的に全量除去し、ついで二軸延伸・熱処理することにより得ることができる。

【0013】以下、フィルムの調製法を詳述する。

【0014】シートの調製

本発明において非水電解液電池用セパレーターを構成するフィルムは、原反シートを延伸することによって得られるものである。原反シートは、高分子量ポリエチレン(A)と炭化水素系可塑剤(B)とを、組成比が高分子量ポリエチレン(A)20ないし75重量部と、炭化水素系可塑剤(B)80ないし25重量部とからなるように配合し、溶融混合し、ついで冷却固化することにより得られるシートから炭化水素系可塑剤を除去することによって得られる。前記高分子量ポリエチレン(A)と炭化水素系可塑剤(B)との組成比は、上述の範囲にあれば特に限定されないが、好ましくは、高分子量ポリエチレン(A)が20ないし50重量% (混合物全体を100重量%とする)、特に好ましくは20ないし40重量%の範囲にある。前記高分子量ポリエチレン(A)と炭化水素系可塑剤(B)との溶融混練は、たとえば、ヘンシェルミキサー、

4

V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーで混合後、一軸押出機、二軸押出機等のスクリー押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で、通常融点以上、300℃以下の温度で行い得る。

【0015】高分子量ポリエチレンの融点以下の混練は混合物の粘度が高く、均一に混合できない虞がある。また300℃以上の温度での溶融混練では高分子量ポリエチレンの熱劣化が起こり、好ましくはない。特に好ましい溶融混練温度は160ないし250℃の範囲である。シートへの成形は通常、T-ダイを装着した押出機による押出成形が好ましく、生産性は劣るものの、圧縮成形による方法でもよい。溶融混練は、シートの成形に先立ってあらかじめ行ってもよいし、スクリー押出機等で溶融混練しながら、ダイよりシートを押し出す連続法で行ってもよい。シートの厚みは、二軸延伸時にテンターチャックで挟み操作するため、0.05mmないし5mmの範囲にあることが好ましい。

【0016】原反シートの調製(シートから炭化水素系可塑剤(B)の抽出)

前記方法にて調製されたシートはこの後、80℃以下の温度で、炭化水素系可塑剤(B)が実質的に残存しないように抽出除去処理を施される。かかる炭化水素系可塑剤(B)を抽出除去することの出来る溶剤(C)としては、高分子量ポリエチレン(A)への影響を考えると、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカンのような炭化水素系低分子量溶剤が適している。抽出除去に当たっては、約50から60℃前後の温度下で行うのも、処理速度を向上させるため好ましいことである。

【0017】抽出除去処理温度の上限はポリエチレンシートの軟化点であり、これは炭化水素系可塑剤(B)の種類、高分子量ポリエチレン(A)と炭化水素系可塑剤(B)の組成によっても、多少異なるが、通常、80℃から85℃の範囲にある。シートの軟化点以上での長時間による抽出除去処理は、炭化水素系可塑剤(B)との共存下で高分子量ポリエチレンが結晶性することによって形成された、二軸延伸性に優れた球晶構造からなる、好適な構造を変化させるため好ましくない。シートを非拘束状態(自由端)で抽出除去処理を行った場合、シートは収縮するが、面積比で30%までの収縮であれば、続く二軸延伸工程での延伸特性を損なうものではないが、原反が反ったり、皺が入ることによりテンターチャックに装着する際、操作上煩雑となる。したがって、シートからの可塑剤の抽出除去は拘束状態(固定端)で行うことが好ましい。

【0018】抽出除去処理後の、原反シートへの炭化水素系可塑剤(B)の残存の有無は炭化水素系可塑剤(B)が結晶性であれば、示差走査熱量計(DSC)により確認することが出来るし、ソックスレー抽出器をもちいて、高分子量ポリエチレンを溶解しない、かつ炭化水素

系可塑剤(B)を溶解し得る適当な溶剤、例えば炭化水素系可塑剤がパラフィンワックスであれば、例えば沸騰n-ヘキサンのようなものをもちて、原反シートを処理することにより、その重量の減少から確認することもできる。

#### 【0019】二軸延伸

上述の方法で得られた実質的に炭化水素系可塑剤(B)を抽出除去した原反シートは135℃未満の温度で二軸延伸される。延伸温度の下限は60℃である。60℃以下の温度での延伸では到達可能な延伸倍率が低い値に留まるため、高強度を発現することが困難である。また延伸応力も大きく延伸操作上、不利である。延伸温度が135℃以上の場合には微孔性構造をとらず、緻密構造となるため、135℃未満が延伸温度の上限である。

【0020】延伸開始に当たって、原反シートを加熱して延伸温度に調整する前段階で、長時間、80℃以上の温度に暴露することは好ましくない。延伸は、原反シートを80℃以上に加熱した後、5分以内、好ましくは3分以内に開始されるべきである。

【0021】調製された原反シートを二軸延伸する方法は、テンター法による同時もしくは逐次二軸延伸、あるいは、ロール等により縦方向に延伸後、テンターにより横方向に延伸する逐次二軸延伸法が挙げられる。延伸倍率が縦方向、横方向それぞれ6倍以上の場合には多段延伸が好ましい。この時、延伸温度は、135℃に到達しない範囲で前段の延伸工程から後段の延伸工程に向かつて温度を上昇させていってもよい。

【0022】押し出された原反シートを延伸する際には、ダイより押し出された溶融状態のシートが冷却されて延伸温度に入ったときに、炭化水素系可塑剤(B)を抽出除去し、ついで、延伸を行う方法もあるが、本発明に於いては、シート状溶融混合物を、一旦、炭化水素系可塑剤(B)とともに冷却固化した後、炭化水素系可塑剤(B)を抽出除去し、再度加熱し、上記延伸温度内で延伸しなければならない。

【0023】また二軸延伸する際の延伸倍率は、通常縦方向が3倍以上、好ましくは4倍ないし20倍、横方向が3倍以上、好ましくは4倍ないし20倍である。超薄膜の作製を目的とするときには縦方向、横方向ともに20倍以上の延伸倍率が好ましい。

#### 【0024】

#### 二軸延伸により得られたフィルムの熱処理

所望の延伸倍率の延伸操作を終了したフィルムは一旦60℃以下の温度に冷却され、この後、定長拘束下で80ないし150℃の範囲の温度で処理する。熱処理を行うための熱媒体は、空気、窒素ガスなどの気体やポリエチレンを溶解、変性しない水、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような液体が用いられる。好適な処理温度は、140℃付近であるが、処理時間を選ぶことによりこの温度に制限されない。処理時間は熱媒体

の種類にもよるが、150℃では1ないし5分間の範囲、140℃では2ないし10分間の範囲、80℃では30分ないし2時間の範囲を目安として、処理温度が低くなるにしたがって、長い処理時間を必要とする。

【0025】フィルムの調製条件によっては、フィルム構造の特徴上、フィルムの層状剥離が避けられないが、この性質は熱処理によって改善され、さらにフィルムに皺が入りにくくなる。

【0026】本発明のセパレーターに用いるフィルムは実質的にはポリエチレンからなる。本発明のセパレーターに用いるフィルムを成形するに用いる高分子量ポリエチレン(A)は、デカリン溶媒135℃における極限粘度 $[\eta]$ が5dl/g以上、好ましくは10ないし30dl/gの範囲のものである。 $[\eta]$ が5dl/g以上10dl/g未満のものは、二軸延伸されたフィルムを一旦60℃以下の温度に冷却し、この後、定長拘束下で、80ないし150℃の範囲の温度で熱処理することにより、セパレーターとしての特性が優れた高分子量ポリエチレン二軸延伸フィルムとなる。

【0027】一方、極限粘度 $[\eta]$ の上限は特に限定されないが、30dl/gを超えるものは、詳しくは後述する炭化水素系可塑剤(B)を添加しても、均一な混合物をつくるのが難しいばかりでなく、溶融粘度が高くなり、成形性に劣る。かかる高分子量ポリエチレンとは、エチレンやエチレンと少量の $\alpha$ -オレフィンをいよめるチーグラ-触媒により重合することにより得られるポリエチレンの中で、分子量の高い範囲のものである。共重合の場合に用いられる $\alpha$ -オレフィンとは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等、その炭素数が3ないし9個の範囲にあるものであり、その含有量は最大で5重量%である。 $\alpha$ -オレフィンの中ではプロピレン、1-ブテンが好ましい。

【0028】本発明のセパレーターに用いるフィルムの調製において、使用する炭化水素系可塑剤(B)は、沸点が高分子量ポリエチレン(A)の融点を越えるもので、好ましくは沸点が高分子量ポリエチレン(A)の融点+10度以上であり、また融点が一般的に110℃以下のものであり、110℃以上の温度で溶融混練することにより、容易に、高分子量ポリエチレン(A)と分散し、均一な混合物をつくる分子量2000以下の室温固体の炭化水素系可塑剤であって、好ましくは、分散性の観点から、分子量400以上、1000以下のパラフィン系ワックスを例示することができる。

【0029】パラフィン系ワックスとしては、具体的にはドコサン、トリコサン、テトラコサン、トリアコンタン等の炭素数22以上のn-アルカン、あるいはそれらを主成分とした低級n-アルカン等の混合物、石油から分離生成されたいわゆるパラフィンワックス、エチレンおよびエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを重合して得ら

れる低分子量重合体である中・低圧法ポリエチレンワックス、高圧法ポリエチレンワックス、エチレン共重合ワックス、あるいは中・低圧法ポリエチレン、高圧法ポリエチレン等のポリエチレンを熱減成により分子量を低下させたワックスおよびそれらワックスの酸化物あるいは変性物等の酸化ワックスまたは変性ワックスが例示される。本発明での融点は、ASTM D3417により、示差走査型熱量計(DSC)により測定した値である。

【0030】セパレーターとして用いるフィルムの特性は、本発明のセパレーターに用いるフィルムの特徴は、空孔率が30ないし70%、マイクロフィブリルより構成される葉脈状の開孔構造を有する微孔性膜の層状構造フィルムからなるものであり、なかんずく、フィルムの突き刺し強度が30g以上、好ましくは40g以上であること、さらに平均細孔径が0.1ないし3μm、引張強度が1,000Kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0031】本発明のセパレーターに用いるフィルムは、不透明で光沢のある白色を呈している。走査型電子顕微鏡による観察では、フィブリルを構成単位とする、あたかも、広葉樹の葉を葉液処理して得られる葉脈状の構造からなることが確認される。厚さは用途によって適宜選択され得るが、通常50μm以下、好ましくは40ないし10μmの範囲である。厚みが50μmを超えると、厚みのために抵抗値が高くなり、電池特性の低下が大きくなったり、エネルギー密度の低下が大きくなるばかりでなく、非水電解液のフィルム内部への充填が物理的に困難となる。また、10μm未満の場合は、特にフィルムの均一性を欠くとかといった不都合はないが、機械強度が強力値として低下するため、電池製造上、特に取扱い等の配慮が必要となる。

【0032】本発明のセパレーターに使用される高分子量ポリエチレン二軸延伸フィルムの引張強度は1,000Kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは2,000Kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは3,000Kg/cm<sup>2</sup>以上である。これらの引張強度や引張弾性率はフィルム全方向にわたって上述の値が保持されなければならない。少なくとも全方向で所望の引張特性が確保されていれば、これらは特に等方的である必要はない。円筒型非水電解液電池のように正負極板をセパレーターを介して巻き回してなる渦巻電極体を備えた電池に供する場合は、フィルムをロール巻きにして、機械に供給するため、電池製造上はフィルムの長手方向(MD方向)の強度・弾性率が大きく、破断伸びが小さい方が好ましい。

【0033】これらの引張強度の試験は、オリエンテック社製引張試験機テンシロン(型式RTM100型)で室温(23℃)で行った。試料形状はJIS1号ダンベルであり、クランプ間距離は80mmで引張速度は20mm/分である。算出に必要な試料断面積は試料幅とフィルム厚みを実測して求めた。空孔率は一定面積のフィルムの重量を測定し、高分子量ポリエチレンの密度を

0.98g/cm<sup>3</sup>として、空孔率0%で計算した厚み(T0)と実際に測定した厚み(T)とから次式で求めた。

$$\text{空孔率} = \frac{T - T_0}{T} \times 100\%$$

【0034】引張強度の算出、空孔率の算出のための試料の実際の厚みは、東京精密株式会社製膜厚測定機ミニアックス型式DH-150型にて測定した。この膜厚測定機は接触型であるが、最近、種々の非接触型の膜厚計が提案されているのでそのようなものでの定が更に良好であると考えられる。

【0035】本発明のセパレーターに用いるフィルムは、たとえば、前記特定の方法によって成形されるものであるが、このフィルムは構成単位として、比較的平均細孔径の限定された葉脈状の微孔性膜構造を有している。本明細書における葉脈状組織とは前述したように、まさに広葉樹の葉脈見本状の組織を指す。すなわち、葉脈の分類中で羽状網状もしくは掌状葉脈状にきわめて類似している。これらの葉脈組織は、中心骨格を形成する中央脈を中心骨格の中を網目状に配列している、いわゆる脈とに分類される。そしてこれらの葉脈の上に微細な組織が発達し、この構造によって、保護されている。

【0036】ポリエチレンの一軸延伸物は、分子鎖を最小単位として結晶と非結晶から構成される、マイクロフィブリルとその集合体であるフィブリルとから構成されていることは、ピーターリン(A.Peterlin, Colloid and Polymer Science, Vol. 253, Page 809-823(1975))によって明らかにされている。マイクロフィブリルは100から3000オングストローム(0.01から0.03μm)程度の幅をもった纖維状の組織であり、フィブリルはマイクロフィブリルが集合して構成される、幅1,000から3,000オングストローム(0.1から0.3μm)のさらに大きな纖維状組織である。

【0037】すなわち、本発明によるフィルムはフィブリルが円弧状の主骨格すなわち中央脈を形成し、その開口部の中をさらにマイクロフィブリル網目状に脈を形成していることが分かっている。フィブリルより形成される円弧状の開口の径は約3から10μmである。またその開口部の中のマイクロフィブリルよりなる網目状の平均細孔径は0.1から3μmである。平均細孔径は0.1μm以下であってもセパレーターフィルムとしては不都合はないが、抵抗値が高くなって、電池特性の低下が大きくなったり、エネルギー密度の低下が大きくなるのは避けられず、好ましい方向ではない。従って、前述のようにリチウムデンドライトの先端が通過したり、脱落物質の通過を妨げる範囲で大きい方がよい。デンドライトの先端は2ないし30μmと、また脱落物質の粒径は数ないし数十μmと言われているため、3μm以上の平均細孔径は好ましくない。より好適には0.1ないし1μm

の範囲である。

【0038】一般に貫通孔タイプの微孔性フィルムは孔径分布があるため、必要以上にその平均孔径を小さくする必要があるが、本発明のセパレーターに用いるフィルムは例えば、膜厚で20ないし30 $\mu\text{m}$ の場合では、前述の構成単位膜1層程度で構成されているため、最上層の構成単位膜を活性物質が通過したとしても、最大孔径部分またはピンホールがあったとしてもそれらが10層で全て同一場所に一致している可能性は極めて少ない。従って、この新規なタイプのフィルムでは電池の短絡事故を恐れて、孔径を必要以上に小さくする必要はない。すなわち、これが層状構造を持つフィルムの大きな特徴の一つである。

【0039】微孔性構造の観察及び平均細孔径の測定には、走査型電子顕微鏡による10,000倍程度の拡大倍率での観察を容易に行うことが出来る。平均細孔径は細孔径分布によって、多少のずれはあるが、客観的姿勢で電子顕微鏡写真より求めれば、妥当な値となる。パブルポイント法による平均細孔径の測定も提案されているが、本発明によって得られるフィルムは、葉脈状の構造部分のほとんどは0.1ないし3 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが特徴として挙げられる。

【0040】本発明のセパレーターに用いるフィルムは、30%ないし70%、好ましくは40%ないし60%の空孔率をもつ。

【0041】本発明のセパレーターに用いるフィルムは微孔性であり、勿論、良好な透気性を有する。透気性はガーレイ(Gurley)試験、すなわちASTM D726に従い1平方インチの面積を有するフィルムを標準ガーレイ・デンスメーター(densometer)に装着することにより測定される。すなわち、フィルムに水12.2インチの標準差圧(フィルムを通る圧力低下)をかけ、空気10 $\text{cm}^3$ がフィルムを通過するのに要する時間(秒)が透気性の尺度である。約1.5分以上のガーレイ秒が目詰まりの目安である。本発明のセパレーターとして使用する高分子量ポリエチレン二軸延伸フィルムのガーレイ秒は0.1ないし60秒の範囲にあり、好適には1ないし20秒の範囲である。

【0042】本発明の方法のセパレーターに用いるフィルムは高分子量であるために通常のポリオレフィン二軸延伸フィルムにおいて見られるような引裂き強度の弱さもなく、強度的にも格段に改善されている。

【0043】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

【0044】(実施例1)高分子量ポリエチレン(極限粘度 $[\eta] = 1.6 \text{ dl/g}$ )とパラフィンワックス(融点 $69^\circ\text{C}$ 、分子量 $460$ )とを用いて、以下の操作を行って、セパレーターに用いるフィルムを調製した。高分子量ポリエチレンの粉末とパラフィンワックスの粉末との30:70重量ブレンド物に、プロセ安定剤として、高分子量ポリエチレンに対して0.5重量%の3,5-ジブチルサリチルヒドロキシルン(通称:BHT)を均一に混合し、この粉末状混合物を二軸スクリュタイプ溶融混練ラボプラストミル(東洋精機製作所製:型式20R200型)で均一な溶融混合物とした。

【0045】この時の条件は、溶融混練温度が $190^\circ\text{C}$ でスクリュ一回転数は50回転/分、混練時間は10分間であった。この溶融混練物を手早く、溶融状態で取り出し、一對のプレス板に厚みを調整するための金枠と共に挟み、直ちに該プレス板を $190^\circ\text{C}$ の温度の設定したプレス成形機の熱板に挟み、5分間圧縮・保持した。その後、該プレス板を $20^\circ\text{C}$ に調整したプレス成形機の冷却板に挟み、圧縮・保持して、その中の溶融混合物を冷却固化させて、約1mm厚のシートとして取り出した。

【0046】次いで、シートを開口部が $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ の矩形の金枠に挟み、固定し、 $60^\circ\text{C}$ に加熱されたn-デカン浴中に約2時間放置した。この際、抽出除去を容易にするために、n-デカンは攪拌された。得られた原反シートを示差走査熱量計(DSC)により融点ピーク温度を観察したところ、 $69^\circ\text{C}$ 付近にはパラフィンワックスの融点ピークは観察されず、パラフィンワックスはシート中より実質的に除去されていることが確認された。

【0047】この後、該原反シートを用いて、二軸延伸を行った。二軸延伸は全テンチャーバック方式の東洋精機製作所製二軸延伸機ヘビー型で行った。延伸温度は $120^\circ\text{C}$ であった。得られたフィルムをシートのパラフィンワックスの抽出処理で用いたと同じ金枠と同様に固定し、約5分間、 $140^\circ\text{C}$ で熱処理を行った。表1に得られたセパレーターに用いるフィルムの性状を示した。

【0048】



表1

試料 番号	延伸 方法	縦と横の 延伸倍率	厚み $\mu\text{m}$	空孔 率%	強度 $\text{Kg/cm}^2$	ガーレー 透気度 $\text{sec/10ml}$	突き刺し 強度 g	平均孔 径 $\mu\text{m}$
1	同時 二軸	6 × 6	35.3	59.8	1380	6.0	43	0.2
2	同時 二軸	8 × 8	15.9	46.5	2360	4.2	35	0.1

【0049】〈比較例1〉高分子量ポリエチレン（極限粘度 $[\eta] = 1.6 \text{ dl/g}$ ）とポリエチレン（極限粘度 $[\eta] = 3.0 \text{ dl/g}$ ）と流動パラフィン（和光純薬製；比重 $= 0.855$ ）を用いて、以下の操作を行い、セパレーターに用いるフィルムを調製した。

【0050】高分子量ポリエチレンの粉末2重量%とポリエチレンの粉末13重量%と流動パラフィン85重量%を前述のラボプラストミルで攪拌・混合した。攪拌・混合に先だって、前述のBHTをポリエチレン組成物成分に対して、0.5重量%を系に添加した。攪拌・混合の条件は温度は200℃、スクリー回転数は50回転/分であった。攪拌・混合時間はスクリーの回転トルク表示を観察して、このトルク値が一定となるのを見極めて、攪拌・混合を終了した。所用時間は約30分間で\*

\*あった。得られた透明の相溶混合組成物は手早く取り出され、落とし蓋式プレス金型にいて、200℃に調整された熱プレス成形機の熱板に挟み、5分間、圧縮・保持した。次いで、落とし蓋式プレス金型を20℃に調整された冷却プレス成形機の冷却板に挟み、冷却した。この後、落とし蓋式金型から取り出したゲル状シートを濾紙で挟み、軽く圧着することにより滲み出た過剰の流動パラフィンを除去した。次いでシートを115℃の温度で延伸した。二軸延伸されたフィルムは塩化メチレンで洗浄し、残存流動パラフィンを除去し、セパレーターに用いるフィルムを得た。表2にフィルムの性状を示した。

【0051】

表2

試料 番号	延伸 方法	縦と横の 延伸倍率	厚み $\mu\text{m}$	空孔 率%	強度 $\text{Kg/cm}^2$	ガーレー 透気度 $\text{sec/10ml}$	突き刺し 強度 g	平均孔 径 $\mu\text{m}$
3	同時 二軸	7 × 7	9	72	1220	15.3	25	0.07

【0052】〈実施例2〉

#### セパレーターの実効抵抗値の測定

プロピレンカーボネートと1,2-ジメチルキシエタンの容量比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/リットルで溶解させて、電解液を調製した。作用電極にステンレス（SUS304）を用いて、正負極間に上記電解液を浸させたセパレーターを配置し、アルゴン雰囲気

下、25℃で複素インピーダンスプロットメーターで実効抵抗値を測定した。得られた値は厚み補正を行い、標準試料として用いた25 $\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン製微孔性フィルム（商品名：ジュラガード、品番：#2400）を100として相対値で表示した。結果を表3に示す。

【0053】

表3

試料番号	1	2	3	ジュラガード
実効抵抗相対値	8	12	27	100

(ジュラガード品番#2400)

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、貫通孔タイプのフィルムではなし得なかった電気イオン伝導性とフィルム強度のバランスを大きく改良するとともに、安全性に優れた非水電解液電池用セパレーターを提供することができ

る。従って、非水電解液電池の欠点である前述の2つの問題点を解決できるばかりでなく、フィルムを更に薄くすることにより更にその分、決められた容積の中に活物質を封入することができるため、電池の容量の改善にもつながる。